

PAPER-LIKE THERMOFORMABLE MULTILAYER BARRIER FILM

Patent Number: WO9717198
 Publication date: 1997-05-15
 Inventor(s): REINERS ULRICH (NL); JAERUND ERIK (SE); LINNE LEIF (SE)
 Applicant(s): TETRA LAVAL HOLDINGS & FINANCE (CH); REINERS ULRICH (NL); JAERUND ERIK (SE); LINNE LEIF (SE)
 Requested Patent: WO9717198
 Application Number: WO1996EP04681 19961028
 Priority Number(s): EP19950117387 19951104
 IPC Classification: B32B27/08; B32B27/20; B65B9/00
 EC Classification: B32B27/08; B32B27/20; B65B9/20
 Equivalents: DE59602125D, ES2135932T
 Cited Documents: EP0613832; US5248534; US5449552; DE4410235; US4526823; US4879147

Abstract

The invention concerns a paper-like multilayer barrier film consisting of a filled polypropylene layer and several unfilled layers, the filled layer containing 40-75 % by wt. of inorganic fillers, forming one of the two outside layers and having a thickness of $\geq 40 \mu m$, the unfilled layers including a barrier layer, a sealing layer and, optionally, at least one adhesive layer, and the ratio of the total thickness of the unfilled layers to the thickness of the filled layer being 1:8 to 1:1.2.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

Description

Papierähnliche und thermoverformbare Mehrschichtenbarrierefolien Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mehrschichtenbarrierefolie mit sehr guten Thermoformeigenschaften insbesondere auf Form-, Füll- und Siegelmaschinen (FFS-Maschinen). Die Folie hat papierähnlichen Charakter.

In der Lebensmittelindustrie werden verderbliche Produkte wie beispielsweise Frischfleisch, Geflügel, Fisch, Käse und die daraus hergestellten Erzeugnisse in sogenannte Barrierefolien verpackt. Diese Lebensmittel werden entweder in einer definierten Gasatmosphäre (MAP-Packungen = Modified Atmosphere Packaging) oder aber im Vakuum (Vakuumpackungen) verpackt. Bei der MAP-Packung wird die Umgebungsluft produktabhängig durch unterschiedliche Gasmischungen ersetzt.

Typische Beispiele von Gaszusammensetzungen sind für Frischfleisch CO₂-O₂ Mischungen und für Aufschnitt Gasmischungen aus CO₂ und N₂. Dementsprechend müssen Folien mit Barriereigenschaften gegenüber den oben genannten Gasen als Verpackungsmaterial eingesetzt werden.

Die beispielhaft aufgezählten Produkte können auch vakuumverpackt werden. Bei diesem Verpackungsprozess wird die Umgebungsluft der Verpackung nahezu vollständig entzogen. Als Packmittel werden Barrierefolien verwendet, die ein Eindringen von Sauerstoff aus der Umgebung in die Packung verhindern.

Sowohl MAP- als auch Vakuumverpackungen werden zu einem hohen Anteil auf FFS-Maschinen hergestellt. Da die Packungsgeometrie in Abhängigkeit vom Füllgut erst unmittelbar vor dem Einfüllen des Produktes durch Thermoverformen erzeugt wird, zeichnen sich dieser Verpackungsprozess durch eine hohe Flexibilität aus.

Es gibt eine Vielzahl von Folien insbesondere auch Barrierefolien für diese Anwendungen. Seit langem bekannt sind

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : B32B 27/08, 27/20, B65B 9/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/17198</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Mai 1997 (15.05.97)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04681</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 28. Oktober 1996 (28.10.96)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 95117387.1 4. November 1995 (04.11.95) EP (34) Länder für die die regionale oder internationale Anmeldung eingereicht worden ist: DE usw.</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TETRA LAVAL HOLDING & FINANCE S.A. [CH/CH]; P.O. Box 430, CH-1009 Pully (CH).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REINERS, Ulrich [DE/NL]; Min. Ch. Ruysstraat 12, NL-5802 BC Venray (NL). JÄRUND, Erik [SE/SE]; P.O. Box 55, S-450 71 Fjällbacka (SE). LINNÉ, Leif [SE/SE]; Utögatan 5 A, S-257 33 Rydebäck (SE).</p> <p>(74) Anwalt: BAUER, Wulf; Bayenthalgürtel 15, D-50968 Köln (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PAPER-LIKE THERMOFORMABLE MULTILAYER BARRIER FILM</p> <p>(54) Bezeichnung: PAPIERÄHNLICHE UND THERMOVERFORMBARE MEHRSCICHTENBARRIEREFOLIEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention concerns a paper-like multilayer barrier film consisting of a filled polypropylene layer and several unfilled layers, the filled layer containing 40-75 % by wt. of inorganic fillers, forming one of the two outside layers and having a thickness of $\geq 40 \mu\text{m}$, the unfilled layers including a barrier layer, a sealing layer and, optionally, at least one adhesive layer, and the ratio of the total thickness of the unfilled layers to the thickness of the filled layer being 1:8 to 1:1.2.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die Erfindung betrifft eine papierähnliche Mehrschichtenbarrierefolie, bestehend aus einer auf Polypropylen basierenden, gefüllten Schicht und mehreren ungefüllten Schichten, wobei die gefüllte Schicht mit 40-75 Gew.-% anorganischen Füllstoffen gefüllt ist und eine der beiden Außenschichten bildet und eine Dicke von $\geq 40 \mu\text{m}$ aufweist, die nicht gefüllten Schichten eine Barrierschicht und eine Siegelschicht und gegebenenfalls wenigstens eine Haftvermittlerschicht umfassen und das Verhältnis der Gesamtdicke der ungefüllten Schichten zur Dicke der gefüllten Schicht von 1:8 bis 1:1,2 beträgt.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauritanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Papierähnliche und thermoverformbare Mehrschichtenbarrierefolien

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Mehrschichtenbarrierefolie mit sehr guten Thermoformeigenschaften insbesondere auf Form-, Füll- und Siegelmaschinen (FFS-Maschinen). Die Folie hat papierähnlichen Charakter.

In der Lebensmittelindustrie werden verderbliche Produkte wie beispielsweise Frischfleisch, Geflügel, Fisch, Käse und die daraus hergestellten Erzeugnisse in sogenannte Barrierefolien verpackt. Diese Lebensmittel werden entweder in einer definierten Gasatmosphäre (MAP-Packungen = **Modified Atmosphere Packaging**) oder aber im Vakuum (Vakuumpackungen) verpackt. Bei der MAP-Packung wird die Umgebungsluft produktabhängig durch unterschiedliche Gasmischungen ersetzt. Typische Beispiele von Gaszusammensetzungen sind für Frischfleisch $\text{CO}_2\text{-O}_2$ - Mischungen und für Aufschnitt Gasmischungen aus CO_2 und N_2 . Dementsprechend müssen Folien mit Barriereeigenschaften gegenüber den oben genannten Gasen als Verpackungsmaterial eingesetzt werden.

Die beispielhaft aufgezählten Produkte können auch vakuumverpackt werden. Bei diesem Verpackungsprozeß wird die Umgebungsluft der Verpackung nahezu vollständig entzogen. Als Packmittel werden Barrierefolien verwendet, die ein Eindringen von Sauerstoff aus der Umgebung in die Packung verhindern.

Sowohl MAP- als auch Vakuumverpackungen werden zu einem hohen Anteil auf FFS-Maschinen hergestellt. Da die Packungsgeometrie in Abhängigkeit vom Füllgut erst unmittelbar vor dem Einfüllen des Produktes durch Thermoverformen erzeugt wird, zeichnen sich dieser Verpackungsprozeß durch eine hohe Flexibilität aus.

Es gibt eine Vielzahl von Folien insbesondere auch Barrierefolien für diese Anwendungen. Seit langem bekannt sind transparente Folien mit dem prinzipiellen Aufbau: Polyamid (PA)/Ethylenvinylalkohol (EVOH)/Polyethylen (PE) oder Polystyrol (PS)/ Ethylenvinylalkohol (EVOH)/Polyethylen (PE) oder Polyesterterephthalat (PET)/ Polyvinylidenchlorid (PVDC)/ Polyethylen (PE).

Auch nicht transparente, weiße Folien für diese Verpackungszwecke sind bekannt. In EP 0161035 wird eine mit anorganischen Füllstoffen gefüllte 7-schichtige Folie mit einer Barrierschicht beschrieben. Sie trägt keine Siegelschicht und ihre Thermoverformbarkeit ist unzureichend.

In der EP 0494594 wird eine mehrschichtige Barrierefolie mit einer gefüllten Schicht offenbart, bei deren Herstellung keine Haftvermittler zwischen den einzelnen Schichten der Folie benötigt werden. Dadurch, daß die jeweils benachbarten Schichten der Folie zumindest zu einem Anteil aus dem Polymeren der Nachbarschicht aufgebaut sind, entsteht nach dem Extrudieren, dem Zusammenpressen und dem Abkühlen der jeweiligen Schichten der Folie eine Haftung zwischen den Schichten.

Auch diese bekannten Folien weisen den Nachteil auf, daß sie nicht ausreichend thermoverformbar sind.

Es stellte sich daher die Aufgabe, eine Mehrschichtenbarrierefolie mit papierähnlichem Charakter zu entwickeln, die insbesondere auf FFS-Maschinen gut thermoformbar und siegelbar ist und sich so insbesondere auf FFS-Maschinen gut zu Mehrschichtenbarrierefolienverpackungen von leicht verderblichen Lebensmitteln verarbeiten läßt.

Gelöst wird diese Aufgabe durch die Bereitstellung einer asymmetrisch aufgebauten Folie, bestehend aus einer auf Polypropylen basierenden, gefüllten Schicht und mehreren ungefüllten Schichten, die dadurch gekennzeichnet ist, daß die gefüllte Schicht aus 40-75 Gew.-% anorganischem Füllstoff besteht und

eine der beiden Außenschichten bildet,
die gefüllte Schicht eine Dicke von $\geq 40 \mu\text{m}$ aufweist,
die nicht gefüllten Schichten mindestens eine Barrierschicht und eine Siegelschicht
und gegebenenfalls wenigstens eine Verbindungsschicht enthalten und das
Verhältnis der Gesamtdicke der ungefüllten Schichten zur Dicke der gefüllten
Schicht, von 1:8 bis 1:1,2 beträgt.

Als anorganische Füllstoffe eignen sich Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Talkum,
Kaolin, Siliciumdioxid oder Titandioxid. In einer besonderen Ausführungsform enthält
die gefüllte Schicht Calciumcarbonat, oder eine Mischung aus Calciumcarbonat und
Titandioxid. Die Partikelgröße der Füllstoffe liegt zwischen 1 und $10 \mu\text{m}$. Bevorzugt
werden Partikelgrößen zwischen 2 und $6 \mu\text{m}$.

Das Matrixpolymer der gefüllten Schicht basiert auf Polypropylen. Dabei kann
sowohl ein Homopolymer als auch ein Propylen/Ethylen Copolymer und eine
Mischung der beiden verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird
Polypropylen-Homopolymer mit einem Schmelzflussindex von 0.5 bis 7, in einer
beonders bevorzugten Form von 1.5 bis 4.5 g/10min (2.16 kg, 230°C , gemessen
nach ASTM 1238) eingesetzt. In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform wird
ein Propylen/Ethylen Copolymeres mit einem Schmelzflußindex zwischen 0.5 und 5
g/10min (2.16 kg, 230°C , gemessen nach ASTM 1238) verwendet.

Die Menge an Füllstoffen in der gefüllten Schicht beträgt zwischen 40 und 75 Gew.%
bezogen auf die gefüllte Schicht. Die besonders bevorzugte Menge an Füllstoffen
liegt zwischen 45 und 60 Gew.%.

Unter einer nichtgefüllten Schicht im Sinne dieser Erfindung wird auch eine Schicht
mit anorganischen Additiven in üblichen Mengen (≤ 2 Gew.%) verstanden.

Die Schichtdicke der gefüllten Schicht liegt bei mindestens $40 \mu\text{m}$, vorzugsweise bei
 $40 \mu\text{m} - 400 \mu\text{m}$. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform beträgt sie 50-250
 μm .

Die Barrierschicht sollte insbesondere bezüglich Wasserdampf, N₂, O₂ und CO₂ möglichst undurchlässig sein.

Je nachdem, ob die gefüllte Schicht und die Barrierschicht mit einer Haftvermittlerschicht verbunden werden sollen oder nicht, besteht die Barrierschicht entweder ausschließlich aus einem gassperrenden Polymer oder aus einem Gemisch aus einem gassperrenden Polymer und dem Matrixpolymer der gefüllten Schicht.

Wenn die Verbindung zwischen der gefüllten Schicht und der Barrierschicht nicht durch eine Haftvermittlerschicht erfolgen soll, muß die Barrierschicht als eine Komponente des Matrixpolymer der gefüllten Schicht enthalten. Die andere Komponente in der Barrierschicht kann z.B. Polyvinylidenchlorid (PVDC), Polyamid (PA) oder ein ähnliches Polymer mit guten gassperrenden Eigenschaften bevorzugt jedoch EVOH sein. Der Anteil der gassperrende Komponente in der Barrierschicht kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Bevorzugt sollte er jedoch von 40-80 Gew.% bezogen auf die Barrierschicht betragen. Eine Barrierschicht aus 40 Gew.% EVOH und 60 Gew.% Matrixpolymer mit einem Schmelzflußindex von 1.2- 8 g/10min (MFI nach ASTM 1238, 230 °C) hat sich als bevorzugt herausgestellt.

Falls die gefüllte Schicht und die Barrierschicht mit einer Haftvermittlerschicht verbunden werden sollen, wird die Barrierschicht vorzugsweise ausschließlich aus einem gassperrenden Polymeren, besonders bevorzugt aus EVOH hergestellt.

Bei beiden Varianten soll das EVOH einen Ethylenanteil von 32 bis 45 mol% enthalten. Bevorzugt werden EVOH-Copolymere mit Ethylenanteilen von 38 bis 45 mol%. Besonders bevorzugt wird ein Ethylenanteil von 38 mol%. Der Schmelzflußindex des EVOH Copolymeren soll 1.2-8 g/10min (MFI nach ASTM 1238, 230 °C) betragen.

Die Schichtdicke der EVOH-Schicht sollte zwischen 3 und 12 μm , vorzugsweise zwischen 5 und 10 μm , liegen.

Als Siegelschichtmaterial werden Ethylen-Polymere verwendet. Dabei können sowohl Polyethylene niederer Dichte (LDPE) als auch Ethylenvinylacetat-Copolymere (EVA) verwendet werden. Bevorzugt wird ein LDPE mit einer Dichte im Bereich von 0.9225 und 0.9335 g/cm^3 . Der Schmelzflußindex der verwendeten Polymere sollte im Bereich von 0.5 bis 8.0 g/10min (190 °C, 2.16kg, ASTM 1283), vorzugsweise zwischen 2 und 5 g/10min liegen. In einer gleichermaßen bevorzugten Ausführungsform wird als Siegelschichtmaterial ein Ethylenvinylacetat-Copolymer mit einem Vinylacetatgehalt (VAC) von 3 bis 10 Gew.-% verwendet. Bevorzugt werden Polymere mit einem VAC-Gehalt zwischen 4 und 6 Gew.-%.

In einer speziellen Ausführungsform ist die Siegelschicht peelfähig. Dann besteht die Siegelschicht aus einer Mischung aus LDPE und Polybutylen (PB). PB wird mit dem LDPE in einem Bereich von 15 bis 30 Gew.-% gemischt, vorzugsweise im Bereich von 20 bis 28 Gew.-%. Der Schmelzflußindex des PB sollte im Bereich zwischen 0,3 und 2,0 g/10min (190 °C und 2,16 kg, ASTM 1283) liegen.

Die Dicke der Siegelschicht sollte 15 - 40 μm , vorzugsweise 20 - 30 μm betragen.

Beim Einsatz von LDPE als Siegelschichtmaterial muß eine Haftvermittlerschicht zwischen der Barrierschicht und der Siegelschicht eingesetzt werden. Wird hingegen VAC als Siegelschichtmaterial verwendet, ist eine Haftvermittlerschicht vorteilhaft, jedoch nicht zwingend erforderlich.

Die Haftvermittlerschicht besteht vorzugsweise aus säuremodifizierten Polyolefinen, die literaturbekannt sind.

In einer speziellen Ausführungsform können die Haftvermittlerschichten auch übliche Kaschierklebstoffe sein, die mit einer Auftragsmenge zwischen 1,5 und 4 g/m^2 angewandt werden.

Die Dicken der Haftvermittlerschicht können in Bereich zwischen 2 und 6 μm liegen. Bevorzugt wird der Bereich zwischen 2 und 4 μm .

Enthält die Folie mehrere Haftvermittlerschichten, so können diese aus demselben oder unterschiedlichen, vorzugsweise jedoch aus unterschiedlichen Materialien bestehen.

In letzterem Fall wird z.B. ein Kaschierklebstoff zwischen der gefüllten Schicht aus Polypropylen und der EVOH-Schicht und ein säuremodifiziertes Polyolefin zwischen der EVOH-Schicht und der Siegelschicht benutzt.

Besonders wichtig für eine gute Thermoverformung und das papierähnliche Aussehen der Mehrschichtenbarrierefolie ist es, daß das Verhältnis der Gesamtdicke der ungefüllten Schichten zu der der gefüllten Schicht zwischen 1:8 und 1:1,2, besonders bevorzugt von 1:4 bis 1:2 beträgt.

Die beiden Aussenschichten der Folie können die üblichen Gleit- und Antiblockmittel wie z.B. Erucasäureamid, Polyalkylsiloxan wie z.B. Polydimethylsiloxan und Siliziumdioxid enthalten. Als weitere Additive können alle oder einzelne Schichten Stabilisatoren der bekannten Art enthalten.

Mit der erfindungsgemäßen Folienstruktur konnte eine Mehrschichtenbarrierefolie hergestellt werden, die nicht nur hervorragend thermoformbar ist, sondern auch noch einen papierähnlichen Charakter aufweist und sich auf FFS-Maschinen sehr gut thermoverformen läßt

Es war nicht zu erwarten, daß sich die erfindungsgemässen Mehrschichtenbarrierefolien auf FFS-Maschinen verarbeiten lassen. Die bisher bekannte Verarbeitungen von weißen, mit anorganischen Füllstoffen gefüllten Folien erfolgten ausschließlich auf Thermoformmaschinen mit langen Aufheizstrecken, die

zwar die Folie verformen, aber weder in der Lage sind, die Packung zu füllen, noch zu versiegeln.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung der erfindungsgemäßen Mehrschichtenbarrierefolien auf FFS-Maschinen zur Verpackung von Lebensmitteln, insbesondere zur Verpackung von leicht verderblichen Produkten, wie z.B. Fleisch, Geflügel und Aufschnitt.

Dafür muß die Folie ein besonders breites Temperaturfenster, bei dem die Thermoverformung stattfinden kann, aufweisen, da der Verpackungsprozeß auf FFS-Maschinen wegen eines Start-Stop Betriebes oftmals diskontinuierlich erfolgt.

Völlig überraschend war es auch, daß der ausgeprägt asymmetrische Folienaufbau der erfindungsgemäßen Folienstruktur zu hervorragender Thermoverformbarkeit, insbesondere Tiefzieheigenschaften führt.

Die mit der erfindungsgemäßen Folie hergestellten, thermoverformten, vorzugsweise tiefgezogenen, Mulden werden mit bekannten Deckelfolien verschlossen. Diese sind mehrschichtige Folien mit einer Schichtenfolgen wie zum Beispiel PET/PVDC//Klebstoff//LDPE oder PET//Klebstoff//PE/Haftvermittler/EVOH/Haftvermittler/PE.

Besonders eignen sich als Deckelfolien Folien mit dem Aufbau PET/SiO_x//Klebstoff//LDPE. Diese biaxial orientierte Polyethylenterephthalatfolie wird in einer Vakuumkammer in einem Plasma mit SiO_x beschichtet. In einer folgenden Verarbeitungsstufe wird auf diese Folie mittels Klebstoff eine vorgefertigte Polyethylenfolie kaschiert. Diese Folie zeichnet sich durch eine besonders gute Transparenz und eine hohe Knickbruchfestigkeit aus. Die damit versiegelte Packungsmulde hat eine besonders gute Gasbarriere.

Für den Fachmann war es weiterhin nicht naheliegend, daß bei Verwendung der erfindungsgemäßen Folienstruktur nach dem Form-, Füll- und Siegelprozeß der papierähnliche Charakter erhalten bleibt.

In dem Fall, daß keine Haftvermittlerschichten eingesetzt werden, ist die Folie vollständig recyclebar.

Die erfindungsgemäße Mehrschichtenbarrierefolie wird in üblichen Blasfoliencoextrusions- oder Gießfoliencoextrusionsverfahren hergestellt. Vorzugsweise wird das übliche 5-schichtige Blasfoliencoextrusionsverfahren verwendet. Vorteilhaft ist es, die Rohstoffe für die gefüllte Schicht als Compound zugegeben. Das auf Polypropylen basierende Matrixpolymer wird mittels Schmelzeextrusion geschmolzen. Während des Extrusionsprozesses werden die anorganischen Füllstoffe zugegeben und anschliessend Polymer und Füllstoffe zu Granulat verarbeitet. Vorteilhaft kann es sein, das Polymer als Pulver zuzuführen. Das erzeugte Granulat wird im Blasfolienprozeß demjenigen Extruder zugeführt, der die dickste Schicht produziert. Während des Blasfolienprozesses kann es günstig sein, die gefüllte Schicht als Aussenschicht zu produzieren.

In einem weiteren Herstellverfahren kann die erfindungsgemäße Folienstruktur produziert werden, indem zunächst die gefüllte Schicht als Monofolie im Giess- oder Blasfolienprozess hergestellt wird. Anschliessend kann diese Folie mit einer ebenfalls im Giess- oder Blasfolienprozess hergestellten Barrierefolie mit bekannten Verfahren wie Klebstoffkaschierung oder Sandwichkaschierung verbunden werden.

Sofern die Folie bedruckt werden soll, kann eine Aktivierung der Oberfläche der gefüllten Schicht mittels Corona- oder Flammvorbehandlung erfolgen. Auch kann die Folie im Plasma vorbehandelt werden. Eine Fluorvorbehandlung ist ebenfalls denkbar.

Die Gleit- und Antiblockadditive können dem Extruder sowohl direkt als auch über ein Masterbatch zugeführt werden.

Die relevanten Eigenschaften der Mehrschichtfolie gemäß der vorliegenden Erfindung werden unter praxisnahen Bedingungen auf einer Tiefziehmaschine der

Firma Tiromat vom Typ Powerpak® getestet. Die erfindungsgemäße Folie wird als Muldenfolie verwendet. Ein Mass für die Qualität der Folie ist die Breite des Verarbeitungsfensters. Das Verarbeitungsfenster ist durch die Abpackgeschwindigkeit und die Thermoformtemperatur beschrieben. Angestrebt wird eine hohe Abpackgeschwindigkeit mit einem sehr breiten Bereich der Thermoformtemperatur. Die Thermoformtemperatur ist die an der Maschine eingestellte Temperatur der Heizzonen.

Die gemäß der Erfindung erhaltenen Folien werden subjektiv nach ihrem papierähnlichen Aussehen bewertet. Dabei wird das Erscheinungsbild und das Anfassverhalten (touch) der Folie bewertet.

Beispiel 1:

Es wird eine Folie mit fünf Schichten im Blasfoliencoextrusionsverfahren hergestellt.

Die Schichtenfolge ist: ABCDE.

Schicht A besteht aus: 53 Gew. % eines Calciumcarbonats mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 4,5 µm und 47 Gew.-% eines Homopolypropylens mit einem Schmelzflussindex von 2,1 g/10min

Schicht B besteht aus: 100 Gew.-% eines säuremodifizierten Ethylenmethacrylatcopolymeren mit einem Schmelzpunkt von 82 °C und einem Schmelzflußindex von 6,5 g/10min.

Schicht C besteht aus: 100 Gew.-% eines Ethylenvinylalkohol Copolymers mit einem Ethylenanteil von 38 mol-% und einem Schmelzflussindex von 5,5 g/10min.

Schicht D besteht aus: 100 Gew.-% eines säuremodifizierten Polypropylens mit einem Schmelzflussindex von 3,5 g/10min.

Schicht E besteht aus: 75 Gew.-% eines Polyethylens mit einer Dichte von $0,9250 \text{ g/cm}^3$ und einem Schmelzflussindex von 2,5 g/10min und 25 Gew.-% eines Polybutylens mit einem Schmelzflußindex von 1,8 g/10 min.

Die Schichtdicken sind:

Schicht A: 200 μm

Schicht B: 5 μm

Schicht C: 10 μm

Schicht D: 5 μm

Schicht E: 30 μm

Die Gesamtschichtdicke beträgt 250 μm . Das Verhältnis der Dicke der ungefüllten Schichten zu der Dicke der gefüllten Schicht beträgt 1:4.

Beispiel 2:

Im Beispiel zwei wird derselbe Schichtenaufbau wie in Beispiel 1 verwendet.

Abweichend sind die Schichtdicken

Schicht A: 61 μm

Schicht B: 2 μm

Schicht C: 10 μm

Schicht D: 2 μm

Schicht E: 25 μm

Die Gesamtschichtdicke beträgt 100 μm . Das Verhältnis der Dicke der ungefüllten Schichten zu der Dicke der gefüllten Schicht beträgt 1:1,56.

Vergleichsbeispiel 1

Die Folie hat denselben Schichtaufbau wie in Beispiel 1 beschrieben.

Die Schichtdicken sind jedoch abweichend:

Schicht A: 500 μm

Schicht B: 5 μm

Schicht C: 10 µm

Schicht D: 5 µm

Schicht E: 30 µm

Die Gesamtschichtdicke beträgt 550 µm. Das Verhältnis der Dicke der ungefüllten Schichten zu der Dicke der gefüllten Schicht beträgt 1:10.

Vergleichsbeispiel 2:

Die Mehrschichtenbarrierefolie des Vergleichsbeispiels 2 hat denselben Schichtenaufbau wie in Beispiel 1. Unterschiedlich sind die Schichtdicken.

Die Schichtdicken betragen:

Schicht A: 40 µm

Schicht B: 2 µm

Schicht C: 10 µm

Schicht D: 2 µm

Schicht E: 25 µm

Die Gesamtschichtdicke beträgt 79 µm. Das Verhältnis der Dicke der ungefüllten zu der Dicke der gefüllten Schicht beträgt 1:1,02.

Die in den angegebenen Beispielen angegebenen Schmelzflußindices sind nach ASTM 1238 bestimmt.

Folie nach	Formtemperaturbereich in °C	Folienaussehen
Beispiel 1	125 bis 145	papierähnlich
Vergleichsbeispiel 1	152 bis 156	papierähnlich
Beispiel 2	115 bis 145	papierähnlich
Vergleichsbeispiel 2	115 bis 145	plastik

Patentansprüche:

1. Papierähnliche Mehrschichtenbarrierefolie, bestehend aus einer auf Polypropylen basierenden, gefüllten Schicht und mehreren ungefüllten Schichten, dadurch gekennzeichnet, daß die gefüllte Schicht 40-75 Gew.-% bezogen auf diese Schicht, anorganische Füllstoffen enthält und eine der beiden Außenschichten bildet und eine Dicke von $\geq 40 \mu\text{m}$ aufweist, die nicht gefüllten Schichten eine Barrierschicht und eine Siegelschicht und gegebenenfalls wenigstens eine Haftvermittlerschicht umfassen und daß das Verhältnis der Gesamtdicke der ungefüllten Schichten zur Dicke der gefüllten Schicht, von 1:8 bis 1:1,2 beträgt.
2. Mehrschichtenbarrierefolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gefüllte Schicht Polypropylen, Propylen/Ethylen Copolymer oder eine Mischung der Polymeren als Polymermatrix aufweist.
3. Mehrschichtenbarrierefolie gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als anorganische Füllstoffe Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Talkum, Titandioxid, Kaolin oder Siliciumdioxid eingesetzt werden.
4. Mehrschichtenbarrierefolie nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht aus Ethylenvinylalkoholcopolymer (EVOH), Polyvinyliden chlorid (PVDC) oder Polyamid (PA) besteht und über eine Haftvermittlerschicht mit der gefüllten Schicht verbunden ist.
5. Mehrschichtenbarrierefolie nach Ansprüchen 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht aus einer Mischung des Matrixpolymeren mit EVOH oder PA besteht und ohne Haftvermittlerschicht mit der gefüllten Schicht verbunden ist.

6. Mehrschichtenbarrierefolie nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht Ethylenvinylalkohol Copolymer enthält.
7. Mehrschichtenbarrierefolie nach Ansprüchen 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß als Siegelschichtmaterial ein Ethylenpolymeres verwendet wird.
8. Mehrschichtenbarrierefolie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Ethylenpolymeres Polyethylen niederer Dichte (LDPE), gegebenenfalls gemischt mit Polybutylen verwendet wird und die Siegelschicht über eine Haftvermittlerschicht mit der Barrierschicht verbunden ist.
9. Mehrschichtenbarrierefolie nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Ethylenpolymeres Ethylenvinylazetat Copolymer verwendet wird und die Siegelschicht ohne Haftvermittlerschicht mit der Barrierschicht verbunden ist.
10. Mehrschichtenbarrierefolie nach Anspruch 4 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschichten aus denselben oder vorzugsweise aus unterschiedlichen Materialien bestehen.
11. Mehrschichtenbarrierefolie nach Ansprüchen 1-10, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Gesamtdicke der ungefüllten Schichten zu der Dicke der gefüllten Schichten von 1:4 bis 1:2 beträgt.
12. Mehrschichtenbarrierefolie nach den Ansprüchen 1-11, dadurch gekennzeichnet, daß die Mehrschichtenbarrierefolie nach einer Corona-, Flamm-, Fluor- oder Plasmavorbereitung bedruckt, klebstoffkaschiert oder verklebt werden kann.
13. Verwendung der Mehrschichtenbarrierefolie nach den Ansprüchen 1-12, als Verpackungsfolie auf Form-, Füll- und Siegelmaschinen (FFS-Maschinen).

14. Verfahren zum Verpacken von verderblichen Lebensmitteln, insbesondere Fleisch und Geflügel, in einer Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1-12 auf einer FFS-Maschine durch Thermoverformung.
15. Verpackung bestehend aus einem muldenartigen Unterteil hergestellt aus einer tiefgezogenen Mehrschichtenbarrierefolie gemäß den Ansprüchen 1-12 und einer Deckelfolie.
16. Verpackung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckelfolie aus einer mehrschichtigen Folie mit den Schichtenfolgen: Polyesterterephthalat (PET)/PVDC//Klebstoff//LDPE oder PET//Klebstoff// Polyethylen (PE)/Haftvermittler/EVOH/Haftvermittler/PE besteht.
17. Verpackung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Deckelfolie aus einer Folie mit dem Aufbau PET/SiOx//Klebstoff//LDPE besteht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: tional Application No
PCT/EP 96/04681

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B32B27/08 B32B27/20 B65B9/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 613 832 A (ALUSUISSE LONZA SERVICES AG) 7 September 1994 see column 1, line 1 - line 3 see column 1, line 49 - column 2, line 7 see column 3, line 22 - line 54 see column 4, line 27 - line 37 see column 5, line 45 - column 6, line 44	1-3,7,11
Y	---	4-6,8,10
Y	US 5 248 534 A (ROSEN AKE) 28 September 1993 see column 3, line 10 - column 4, line 37; figure 1	5
A	& EP 0 494 594 A (TETRA ALFA HOLDINGS SA) 15 July 1992 cited in the application ---	1-3,15
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 February 1997

Date of mailing of the international search report

13.03.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Ibarrola Torres, O

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In: International Application No
PCT/EP 96/04681

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 5 449 552 A (BOCHOW RICHARDA ET AL) 12 September 1995 see the whole document	4,6,8,10
A	---	1-3,7,11
A	DE 44 10 235 A (GIZEH WERK GMBH) 28 September 1995 see claims 1,5,10,18-22 see column 1, line 1 - line 7 see column 4, line 28 - line 40	1-4,6, 10,11
A	---	
A	US 4 526 823 A (FARRELL CHRISTOPHER J ET AL) 2 July 1985 see column 3, line 30 - line 65 see column 4, line 38 - line 49; figure 4; example II	1-4,6,7, 10
A	---	
A	US 4 879 147 A (NEWMAN FREDERICK C ET AL) 7 November 1989 see column 2, line 43 - column 4, line 20; example 1	1-4,7,8, 10,15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/04681

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0613832 A	07-09-94	CH 684788 A CA 2116945 A US 5522506 A	30-12-94 05-09-94 04-06-96
US 5248534 A	28-09-93	SE 468635 B AT 129475 T AU 646129 B AU 1009092 A CA 2059034 A DE 69205590 D DE 69205590 T EP 0494594 A ES 2079082 T HU 67174 A JP 4316839 A LT 1554 A,B LV 11156 B SE 9100057 A RU 2053944 C	22-02-93 15-11-95 10-02-94 16-07-92 10-07-92 30-11-95 21-03-96 15-07-92 01-01-96 28-02-95 09-11-92 26-06-95 20-06-96 10-07-92 10-02-96
US 5449552 A	12-09-95	DE 4306963 A CA 2116822 A EP 0613773 A	08-09-94 06-09-94 07-09-94
DE 4410235 A	28-09-95	NONE	
US 4526823 A	02-07-85	AU 9194982 A CA 1208114 A EP 0084922 A JP 58166048 A US 4626456 A	28-07-83 22-07-86 03-08-83 01-10-83 02-12-86
US 4879147 A	07-11-89	AU 603175 B AU 1028388 A CA 1308873 A EP 0275102 A JP 63288748 A	08-11-90 21-07-88 20-10-92 20-07-88 25-11-88

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04681

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 6 B32B27/08 B32B27/20 B65B9/00		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 6 B32B		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 613 832 A (ALUSUISSE LONZA SERVICES AG) 7. September 1994 siehe Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 3 siehe Spalte 1, Zeile 49 - Spalte 2, Zeile 7 siehe Spalte 3, Zeile 22 - Zeile 54 siehe Spalte 4, Zeile 27 - Zeile 37 siehe Spalte 5, Zeile 45 - Spalte 6, Zeile 44	1-3,7,11
Y	--- -/--	4-6,8,10
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 28. Februar 1997		Abendedatum des internationalen Recherchenberichts 13.03.97
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Ibarrola Torres, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In: Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04681

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US-5 248 534 A (ROSEN AKE) 28.September 1993 siehe Spalte 3, Zeile 10 - Spalte 4, Zeile 37; Abbildung 1	5
A	& EP 0 494 594 A (TETRA ALFA HOLDINGS SA) 15.Juli 1992 in der Anmeldung erwähnt	1-3,15
Y	US 5 449 552 A (BOCHOW RICHARDA ET AL) 12.September 1995 siehe das ganze Dokument	4,6,8,10
A	---	1-3,7,11
A	DE 44 10 235 A (GIZEH WERK GMBH) 28.September 1995 siehe Ansprüche 1,5,10,18-22 siehe Spalte 1, Zeile 1 - Zeile 7 siehe Spalte 4, Zeile 28 - Zeile 40	1-4,6, 10,11
A	---	
A	US 4 526 823 A (FARRELL CHRISTOPHER J ET AL) 2.Juli 1985 siehe Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 65 siehe Spalte 4, Zeile 38 - Zeile 49; Abbildung 4; Beispiel II	1-4,6,7, 10
A	---	
A	US 4 879 147 A (NEWMAN FREDERICK C ET AL) 7.November 1989 siehe Spalte 2, Zeile 43 - Spalte 4, Zeile 20; Beispiel 1	1-4,7,8, 10,15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04681

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0613832 A	07-09-94	CH 684788 A	30-12-94
		CA 2116945 A	05-09-94
		US 5522506 A	04-06-96
US 5248534 A	28-09-93	SE 468635 B	22-02-93
		AT 129475 T	15-11-95
		AU 646129 B	10-02-94
		AU 1009092 A	16-07-92
		CA 2059034 A	10-07-92
		DE 69205590 D	30-11-95
		DE 69205590 T	21-03-96
		EP 0494594 A	15-07-92
		ES 2079082 T	01-01-96
		HU 67174 A	28-02-95
		JP 4316839 A	09-11-92
		LT 1554 A,B	26-06-95
		LV 11156 B	20-06-96
		SE 9100057 A	10-07-92
		RU 2053944 C	10-02-96
US 5449552 A	12-09-95	DE 4306963 A	08-09-94
		CA 2116822 A	06-09-94
		EP 0613773 A	07-09-94
DE 4410235 A	28-09-95	KEINE	
US 4526823 A	02-07-85	AU 9194982 A	28-07-83
		CA 1208114 A	22-07-86
		EP 0084922 A	03-08-83
		JP 58166048 A	01-10-83
		US 4626456 A	02-12-86
US 4879147 A	07-11-89	AU 603175 B	08-11-90
		AU 1028388 A	21-07-88
		CA 1308873 A	20-10-92
		EP 0275102 A	20-07-88
		JP 63288748 A	25-11-88

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.